

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-199706  
(P2001-199706A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 B 3/38  
B 0 1 J 23/89  
C 1 0 K 3/04  
// H 0 1 M 8/06

識別記号

F I  
C 0 1 B 3/38  
B 0 1 J 23/89  
C 1 0 K 3/04  
H 0 1 M 8/06

テ-マコト(参考)  
4 G 0 4 0  
M 4 G 0 6 9  
4 H 0 6 0  
G 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願2000-8927(P2000-8927)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(22)出願日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(72)発明者 平松 靖史

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EB32 EC02  
EC03  
4G069 AA03 AA15 BC66A BC66B  
BC75A BC75B CC17  
4H060 AA01 BB08 BB11 CC06 FF02  
CG02  
5H027 BA01 BA16

(54)【発明の名称】 水素含有ガス中の一酸化炭素低減方法および触媒

(57)【要約】

【課題】主にメタノールを原料とする燃料電池の開発のために、水素含有ガス中の一酸化炭素濃度を低温で効率的に低減する方法および触媒を提供する。

【解決手段】鉄・白金共存系触媒の存在下、水素含有ガス中の一酸化炭素と酸素を接触させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】鉄・白金共存系触媒の存在下、一酸化炭素と酸素を接触させることを特徴とする水素含有ガス中の一酸化炭素低減方法。

【請求項2】水素含有ガス中に含まれる一酸化炭素に対して0.5~4倍の酸素を20~120°Cで接触させる請求項1に記載の水素含有ガス中の一酸化炭素低減方法。

【請求項3】鉄および白金含有成分を担体に担持させてなる一酸化炭素低減用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水素含有ガス中の一酸化炭素除去方法及び触媒に関し、詳しくは燃料電池等の水素源として利用するために、炭化水素やメタノール等の改質反応により製造された水素含有ガス中の一酸化炭素除去する方法および触媒に関する。

## 【0002】

【従来技術】水素含有ガスは炭化水素やメタノール等を水蒸気と改質反応させることにより製造され有機化学品の原料として用いられているが、最近は特に燃料電池の水素源としての利用が注目されている。これらの水素含有ガスには一酸化炭素が含まれており、燃料電池の水素源として利用する場合には一酸化炭素が燃料電池の電極の白金触媒に吸着して触媒としての機能を低下させるために水素濃度を極力低下させる必要がある。一酸化炭素の許容濃度は、例えばリン酸型燃料電池の場合は数%以下であり、固体高分子型電池の場合は数ppm以下である。メタノールは比較的低温で水蒸気との改質反応を行うことができ、一酸化炭素の含量が少ないことから燃料電池の水素源として有利に使用することができる。このためメタノールを原料とする燃料電池の開発、特に車載可能な自動車用燃料電池の開発が進められている。

【0003】水素含有ガス中の一酸化炭素除去方法としては、特開平5-245376号に酸化銅・酸化アルミニウム・酸化マグネシウム触媒を用いて水蒸気による一酸化炭素の変換を行う方法が記載されており、特開平8-295502号には金属酸化物に金超微粒子を分散担持された触媒を用いて一酸化炭素を選択的に酸化する方法が記載されている。また特開平9-30802号には白金・ルテニウム触媒を用いて、メタノールの改質反応により得られた水素含有ガス中の一酸化炭素濃度を低減する装置が記載されている。特開平11-102719号には主成分としてルテニウムを有する触媒を用いて一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素濃度低減装置および低減方法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来技術の酸化銅・酸化アルミニウム・酸化マグネシウム触媒を用いる方法(特開平5-245376号)は、反応温度が300~400°Cと高く、一酸化炭素の変換率が小さい。金属酸化物に金超微粒子を分散担持された触媒を用いる方法(特開平8-2955

02号)は、低温で反応するものの、触媒が非常に高価である。また白金・ルテニウム触媒を用いる方法(特開平9-30802号)や主成分としてルテニウムを有する触媒を用いる方法(特開平11-102719号)も触媒が高価であり、また一酸化炭素の一部が水素と反応してメタン化を起こしやすい。メタン化は水素を多く消費するとともに反応時の発熱量が大きく、反応温度が暴走し易く、温度制御が困難である。本発明の目的は、主にメタノールを原料とする燃料電池の開発のために、水素含有ガス中の一酸化炭素濃度を低温で効率的に低減する方法および触媒を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の如き課題を有するメタノール改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減する方法について鋭意検討した結果、鉄・白金共存系触媒を用い、一酸化炭素と酸素を接触させることによりメタン化反応などを起さずに水素含有ガス中の一酸化炭素を低温で効率良く除去することができることを見出し、本発明に到達した。即ち本発明は、鉄・白金共存系触媒の存在下、一酸化炭素と酸素を接触させることを特徴とする水素含有ガス中の一酸化炭素低減方法および、担体に鉄および白金含有成分を担持させてなる一酸化炭素低減用触媒である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明における原料の水素含有ガスは特に限定されないが、通常、炭化水素またはメタノールの水蒸気改質、或いは部分酸化により製造される。炭化水素としては、メタンを主成分とする気体状の天然ガス、液体状のLPG、ナフサ、軽質油などが用いられる。炭化水素の水蒸気改質炉にはニッケル系触媒が用いられ800~1000°Cで反応させ、水素、一酸化炭素および炭酸ガスを主成分とする合成ガスが製造される。本発明における原料の水素含有ガスには、上記により得られた合成ガス中の一酸化炭素を鉄系触媒や銅系触媒を用いて炭酸ガスに転化したものが用いられる。該水素含有ガスには通常、1モル%程度の一酸化炭素が含まれるが、これに酸素含有ガスを添加し、本発明による鉄・白金共存系触媒を用いて反応させることにより、一酸化炭素が選択的に酸化されて炭酸ガスとなり、一酸化炭素が除去される。

【0007】メタノールの水蒸気改質は銅-亜鉛系の触媒、Pd、Ptなどの貴金属系触媒を用いて、200~350°C程度で反応させ、水素および二酸化炭素を主成分とする合成ガスが製造される。該合成ガスが本願発明における原料の水素含有ガスに用いられる。一般に貴金属系触媒を用いた場合、該水素含有ガスには、1~5モル%程度の一酸化炭素が含まれ、銅-亜鉛系触媒を用いた場合、該水素含有ガスには、1モル%以下の一酸化炭素が含まれるが、これらの水素含有ガスを本発明における原料として直接使用される。

【0008】本発明において触媒活性成分となる鉄および白金を含有する組成物としては、担持触媒、共沈殿触媒などの形態を選ぶことが出来る。車載型燃料電池に使用するためには、鉄および白金含有成分を担体に担持させてなる触媒が好ましい。触媒担体は表面積の高いアルミナ、シリカ等が好適であり、活性成分担持の際の順序、方法は特に限定なく、含浸法や析出法などの公知の方法を組み合わせて使うことが出来る。共沈殿触媒は、鉄、白金を含む水溶液から、例えば炭酸アルカリ沈殿剤により沈殿させる方法などを使うことが出来る。また、鉄沈殿スラリーに担体成分スラリーを添加して炭酸ガスにより炭酸化する方法等公知の方法から得られた鉄触媒に白金成分を担持するなど適宜採用できる。組成物含有量としては鉄は0.1～70重量%、好ましくは0.5～50重量%、Ptは0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%である。

【0009】本発明において一酸化炭素と酸素を接触させる反応条件は特に限定されない。通常、反応温度は20～120℃であり、好ましくは30～100℃である。改質原料ガスに対する酸素量としては一酸化炭素量の0.5～4倍、好ましくは0.5～2倍である。反応圧力は常圧から20気圧(0.1～2MPa)程度である。触媒の使用量は、ガス空間速度(GHSV)として500～50000[1/h]、好ましくは1000～30000[1/h]である。

【0010】本発明の方法で使用される鉄・白金共存系触媒は、酸素反応率が高く、CO酸化選択率が低温で著しく高いのが特徴である。すなわち260℃までの温度で一酸化炭素と水素との反応によるメタン化反応は殆ど起こらない。また100℃以下の温度で炭酸ガスと水素による逆シフト反応が起きず、一酸化炭素の酸化による炭酸ガス生成反応が酸素の消費に対して50%以上の選択率で行われる。本発明の方法では、COが1モル%程度含まれるメタノールの水蒸気改質による水素含有ガスを処理する場合、40～100℃程度の低温でCO濃度を0.1モル%以下とることができ、水素燃焼量が極めて少ない。更に80℃以下の温度範囲においてCO濃度を0.01モル%以下にすることができる。このため、本発明の方法により40～100℃程度の温度範囲で処理した水素含有ガスをリン酸型燃料電池に、80℃以下の温度で処理した水素含有ガスを固体高分子型電池に直接使用することができる。従って本発明の方法により処理した水素含有ガスは車載型等の燃料電池に極めて好適に用いることができる。

#### 【0011】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により制限されるものではない。なお、各実施例および比較例における触媒性能の評価における原料ガスには、CO 0.5モル%、O<sub>2</sub> 0.5モル%、CO<sub>2</sub> 24モル%、H<sub>2</sub> 75モル% (O<sub>2</sub>/COモル比=1.0)の組成の酸素含有の改質ガスを用い

た。常圧下、空間速度(SV)約6000hr<sup>-1</sup>で反応温度を40～260℃に変化させた時の反応後のガス組成をガスクロマトグラフにより分析した。触媒性能の評価の結果を示す図において、酸素反応率は原料ガス中の酸素の反応率(転化率)を示し、CO酸化選択率は反応酸素の中でCO酸化反応に寄与したものの比率を示す。反応酸素の中でCO酸化反応に寄与しなかったものは殆ど水素の燃焼に消費される。

#### 【0012】実施例1

市販のアルミナ球(平均径1.5mm、BET比表面積：200～240m<sup>2</sup>/g)を硝酸第二鉄9水和物を溶かした水溶液中に加え攪拌した。その後、過剰な水酸化ナトリウム溶液を加え、アルミナ担体上にFeとして1.0wt%量の鉄水酸化物を析出させた。担体を汎過・乾燥後、次いで0.5wt%Pt相当のアセチルアセトナト白金のアセトン溶液を用いてエバボレータにて減圧乾燥で更に0.5wt%の白金を担持し、それを乾燥・400℃焼成し、1.0wt%Fe-0.5wt%Pt/アルミナ触媒を得た。触媒性能評価の結果を図1に示す。この触媒を用いた場合、40～260℃の温度範囲ではメタンの発生はなく、反応温度が40～100℃の範囲でCO濃度が0.1モル%以下に低下している。この温度範囲での酸素に対するCOの反応率は酸素反応率が95%以上であり、CO酸化選択率が45～55%の範囲内であった。さらに、約80℃以下においてCO濃度が0.01モル%以下である。

#### 【0013】比較例1

実施例1において白金を担持せずに1.0wt%Fe/アルミナ触媒を得た。実施例1と同様な条件で反応させた。結果を図2に示す。この触媒では40～260℃の温度範囲ではメタンの発生はないが、約230℃以上にしないと酸素反応率を80%以上にすることはできず、CO選択率も12%以下でCO濃度を0.4モル%以下にすることはできない。反応温度が40～100℃の範囲では、ほとんど反応が進行しない。

#### 【0014】比較例2

実施例1において鉄を担持せずに1.0wt%Pt/アルミナを得た。実施例1と同様な条件で反応させた。結果を図3に示す。この触媒では40～260℃の温度範囲ではメタンの発生はないが、約150℃以上にしないと酸素反応率を80%以上にすることはできず、CO選択率は50%程度あるものの、CO濃度が0.1%となる温度範囲は約130～190℃の範囲であり、反応温度が40～100℃の範囲では、CO濃度を0.42モル%以下にはできない。

#### 【0015】比較例3

実施例1において鉄を担持せずに、アセチルアセトナト白金に代えてアセチルアセトナトルテニウムを用い、1.0wt%Ru/アルミナを得た。実施例1と同様な条件で反応させた。結果を図4に示す。この触媒では150℃以上でメタンの発生があり、温度上昇によりメタンの発生が急激に増大する。約130℃以上にしないと酸素反応率を8

0%以上にすることができず、CO選択率は50%程度あるものの、CO濃度が0.1%以下となる温度範囲は約140°C以上である。反応温度が40~100 °Cの範囲では、CO濃度を0.4モル%以下にはできない。

## 【0016】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明の方法によればCOが1モル%程度含まれるメタノールの水蒸気改質による水素含有ガスが40~100 °C程度の低温でCO濃度を0.1モル%以下とことができ、水素損失が極めて少ない。従って本発明の方法により処理した水素含有ガスは車載型等の燃料電池に極めて好適

に用いることができ、本発明の工業的意義は大きい。

## 【図面の簡単な説明】

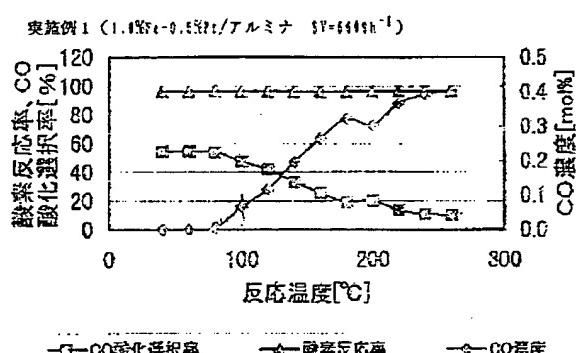
【図1】実施例1の触媒における性能評価の結果を示す図面である。

【図2】比較例1の触媒における性能評価の結果を示す図面である。

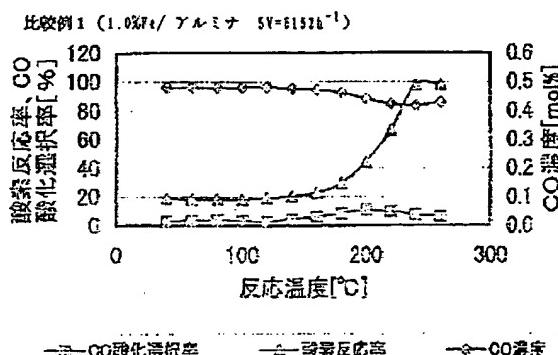
【図3】比較例2の触媒における性能評価の結果を示す図面である。

【図4】比較例3の触媒における性能評価の結果を示す図面である。

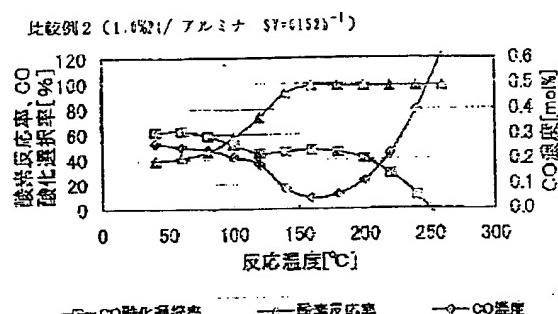
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

